

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-151940

(43)Date of publication of application : 14.06.1989

(51)Int.Cl.

B01J 23/86

B01D 53/36

(21)Application number : 62-308723

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 08.12.1987

(72)Inventor : OBAYASHI YOSHIKI
IIDA KOZO

(54) CATALYST FOR REMOVAL OF NITROGEN OXIDES

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove nitrogen oxides in a flue gas at a high efficiency even in case that mole ratio of NO/NO₂ is unbalanced by making a catalyst composed of titanium oxide, vanadium oxide and tungsten oxide support a composite oxide of copper oxide and chromium oxide.

CONSTITUTION: As a catalyst for ammonia catalytic reduction process of nitrogen oxides in a combustion gas such as boiler flue gas, titanium oxide constitutes the first component and vanadium oxide and tungsten oxide the second component. A composite oxide of copper oxide and chromium oxide is made to support by the aforementioned catalyst as the third component. The catalyst thus obtained removes nitrogen oxides in the flue gas at a high remove rate even in case that mole ratio of NO/NO₂ is deviated particularly to ≤ 1.0 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-151940

⑪ Int. Cl.⁴B 01 J 23/86
B 01 D 53/36

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

A-8017-4G
C-8516-4D

⑬ 公開 平成1年(1989)6月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 窒素酸化物の除去用触媒

⑮ 特 願 昭62-308723

⑯ 出 願 昭62(1987)12月8日

⑰ 発 明 者 尾 林 良 昭 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑱ 発 明 者 飯 田 耕 三 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑲ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物の除去用触媒

2. 特許請求の範囲

排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で接触的に還元処理する触媒において、第一成分としてチタン酸化物、第二成分としてバナジウム酸化物とタングステン酸化物、第三成分として銅酸化物とクロム酸化物の複合酸化物を含有してなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去用触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はボイラ排ガス等の燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去するための触媒に関する。

〔従来の技術〕

重油や石炭質ボイラ、各種化学装置に付設する燃焼炉、製鉄プラント、硝酸プラント、ディーゼルエンジンやタービンの如き内燃機関から

の排ガス中の窒素酸化物(以下 NOx という)の無害化処理方法としては、吸着法、酸化吸収法、固体化捕集法、接触還元法などが知られている。その中でも後処理不要の接触還元法が経済的にも技術的にも優れている。

接触還元法においても排ガス中の酸素の有無に影響されない選択的接触還元法が脱硝操作を容易にし技術的にも優れている。その1つに、アンモニアを添加し接触還元して排ガス中の NOx を無害な窒素と水に分解する方法が最も経済的かつ効果的な方法として工業化されており、現在ではこの方式を採用した数多くのプラントが稼動している。

この方法に用いる触媒として、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化鉄などを酸化チタンに担持した触媒(特公昭57-36012)や酸化セリウムを酸化チタンに担持した触媒(特公昭53-13339)などが知られている。酸化チタンを担体とする触媒以外に高比表面積な酸化アルミニウムに酸

化バナジウムを担持した触媒(特公昭56-44778)もあるが、重油や石炭燃焼排ガスのような硫酸化物を含有する排ガス処理のためには、硫酸化物に対する耐被毒性の点から酸化チタンを担体とした触媒の方が優れている。この中でも酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン触媒が活性も高く、耐久性に優れた触媒であることから数多くの実機プラントで硫酸化物の除去用触媒として用いられている。
〔発明が解決しようとする問題点〕

酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン触媒を用いた実機プラントにおいて、排ガス発生源の運転状況の変化に対応してNOxの除去効率が変化する現象が見られた。このため排ガス中のNOxについてNOとNO₂に分別して濃度を測定したところ、定常状態ではNOxの大部分はNOで存在し、高い除去効率が得られるものの、非定常状態ではNOxの大部分はNO₂で存在し、低い除去効率しか得られないことが明らかとなった。

以上の如く、従来の酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン触媒を用いた場合、NO/NO₂モル比が1.0以下あるいはNO₂単独の場合にNOx除去効率が著しく低下するという欠点がある。

本発明は従来の排ガス中のNOxの除去方法の欠点を解消し、特にNO/NO₂モル比が1.0以下に片寄った場合においても高い除去率を維持することを可能にした排ガス中の硫酸化物の除去用触媒を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは排ガス中のNOxの内NO₂がNO/NO₂モル比が1.0以下に片寄った場合においてNOx除去効率が低下する従来触媒の改良に関して、鋭意検討を重ねた結果、従来の酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン触媒に酸化銅と酸化クロムを複合酸化物の形で担持する触媒を調整することによつて、排ガス中のNO₂濃度の変化に影響を受けないことを見い出し、本発明を完成するに至つた。

(2) 本発明者らはこの現象を実験室でさらに詳細に検討するため、酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン触媒のNOとNH₃の反応、NOとNO₂の混合ガスとNH₃の反応、さらにNO₂とNH₃との反応について実験を行なつた結果、NOxのNH₃による還元反応は下記の(1)~(3)式により進行し、NOおよびNO₂の存在割合によつて著しくNOx除去効率が変化することが判つた。



すなわち(2)式に示すNOxの除去効率は(1)式に比べ混合ガス中のNO/NO₂モル比が1.0以上では若干上回るものの、NO/NO₂モル比が1.0以下ではNO/NO₂比が小さくなると共に徐々に低下していき、(3)式に示すNO₂単独では著しく低下することが判つた。第1図にこのNO-NO₂混合系のNOx除去効率をグラフに示す。

すなわち、本発明の硫酸化物除去用触媒は第一成分としてチタン酸化物、第二成分としてバナジウム酸化物とタングステン酸化物、第三成分として銅酸化物とクロム酸化物の複合酸化物を含有してなるものである。

上記の酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン-酸化銅・酸化クロム複合酸化物含有触媒を調整するには、まずチタン源としては塩化チタン、硫酸チタンなどの無機性チタン化合物および酢酸チタン、テトラアルコキシチタンなどの有機性チタン化合物などから選ぶことができる。バナジウム源としてはバナジウムの酸化物、硫酸バナジル、酢酸バナジル、メタバナジウム酸アンモニウムなどから、タングステン源としてはペラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウムなどから選ぶことができる。次に銅源としては硫酸銅、硝酸銅などから、クロム源としては硫酸クロム、硝酸クロム、クロム酸、重クロム酸アンモニウムなどから選ぶことができる。さらに触媒の成形

性や強度を向上させる目的でモンモリロナイト、⁽³⁾酸性白土、ペントナイト、カオリン、ヘロイサイト、セリサイトなどの粘土系無機物質や、グラスウール、グラスファイバー、ロックウール、カウールなどの無機繊維状物質を添加した担体も用い得る。ただし、触媒活性の点から、これらの添加物は担体主成分に対して50 wt%以下であることが好ましい。

一般的にバナジウム酸化物、タングステン酸化物はチタン酸化物1に対し、それぞれ0.001~0.1、0.01~0.2である。良好な触媒活性を得るには、第三成分として加える銅化合物とクロム化合物の複合酸化物の配合割合は酸化物換算で酸化チタンの1に対して0.002~0.2、好ましくは0.01~0.1の範囲がよい。本発明の触媒はその形状を選択することによつて、固定層、移動層、流動層のいずれの反応器形成でも使用することができるが、反応温度は通常は200~600℃、好ましくは250~450℃が適当である。反応時間は、触媒の単位立方

キをニードで十分混練した。混練後直径3mmの棒状に押し出し、120℃で6時間乾燥後450℃で5時間焼成した。得られた触媒は重量比で $TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : (CuO \cdot Cr_2O_3) = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.02$ の組成を有する。

比較のため、固体Aのみに水を加え、上記と同様の方法により触媒を調製した。得られた触媒は重量比で $TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 = 1 : 0.05 : 0.08$ の組成を有する(以下比較例1の触媒という。)。

また固体A 2.26gに酸化クロム2gと酸化銅2gとを加え、以下実施例と同様の方法により触媒を調製した。得られた触媒は重量比で $TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : CuO : Cr_2O_3 = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.01 : 0.01$ の組成を有する(以下、比較例2の触媒という)。

(2) 窒素酸化物除去試験

上記により調製した本発明及び比較例の触媒を直径3mm、長さ5~5mmの内柱状とし、これを内径24mmの石英製小型反応器に充てんし、

米当り毎時1000~100000Nm³の範囲が選ばれる。反応圧力は大気圧、減圧、加圧のいずれでも行い得るので特に制限はない。以下実施例により詳しく説明する。

<実施例1>

メタチタン酸スラリー625g(TiO_2 として200g)にメタバナジウム酸アンモニウム129gとパラタングステン酸アンモニウム180gを水に溶解したものを加え、生成したスラリー溶液を蒸発乾固する。生成した固体をAとする。

また別に重クロム酸アンモニウム $[(NH_4)_2Cr_2O_7]$ 4.4gを100mlの水に溶解し、さらにアンモニア水(28%溶液4.6ml)を加えた溶液に硝酸銅 $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$ 4.2gを100mlの水に溶解させた溶液をゆつくりと滴下し、滴下終了後60分間攪拌を行なう。この間溶液のpHを6.7に保つためアンモニア水を少量滴下する。生成したスラリー溶液をBとする。

次に固体Aとスラリー溶液Bを伊通したケ-

5V 20000 hr⁻¹で脱硝活性試験を行なつた。ガス組成は下記の通りであつた。

(ガス組成1)

NO : 190ppm
NO₂ : 10ppm
NH₃ : 200ppm
O₂ : 5%
CO₂ : 12%
H₂O : 9%
H₂ : 残

(ガス組成2)

NO : 10ppm
NO₂ : 190ppm
NH₃ : 200ppm
O₂ : 5%
CO₂ : 12%
H₂O : 9%
H₂ : 残

反応器入口と出口のNO_x濃度をケミルミネセンス式のNO_x分析計により測定した。結果を表1に示す。

(4)

表1から明らかなように本発明による触媒はガス組成1及び2に対し、共に良好な活性(NOx除去率)を示すが、比較触媒はガス組成1に対しては高い活性を示すが、ガス組成2に対しては活性が低く、特に250℃と反応温度が比較的低温の場合に顕著である。

<実施例2～6>

実施例1と同様な方法により、重クロム酸アンモニウム及び硝酸銅の添加量を変化させて本発明の触媒を5種調製した。

これらの触媒及びガス組成2のガスを用い、実施例1と同様に、反応温度と窒素酸化物除去率の関係を求めた。得られた結果を表2に示す。

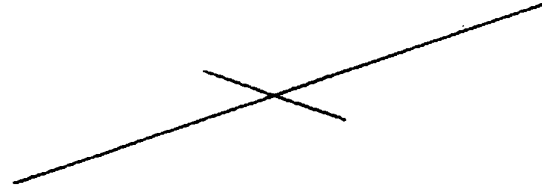


表2から明らかなように実施例2～6すなわち $TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : CuO \cdot 0.75O_2 = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.002 \sim 0.2$ の範囲内で高い活性が得られた。

〔発明の効果〕

本発明の触媒を用いることによつて、窒素酸化物の大半が二酸化窒素として含有する排ガス中の窒素酸化物を一酸化窒素の場合と同様に高い除去率で除去することができた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の触媒の効果を示す図表である。

代理人	内	田	明
代理人	萩	原	亮
代理人	安	西	篤
代理人	平	石	利

表 1

触 媒	実 施 例		比 較 例 1		比 較 例 2	
	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : (CuO \cdot 0.75O_2) = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.01$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : CuO : 0.75O_2 = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.01 : 0.01$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : CuO : 0.75O_2 = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.01 : 0.01$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : CuO : 0.75O_2 = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.01 : 0.01$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : CuO : 0.75O_2 = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.01 : 0.01$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : CuO : 0.75O_2 = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.01 : 0.01$
試験ガス	ガス組成1	ガス組成2	ガス組成1	ガス組成2	ガス組成1	ガス組成2
反応温度(℃)	NOx 除去率(%)		NOx 除去率(%)		NOx 除去率(%)	
250	76	68	74	52	71	43
300	90	76	89	50	88	59
350	92	81	93	63	91	70

表 2

触 媒	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : (CuO \cdot 0.75O_2) = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.002$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : (CuO \cdot 0.75O_2) = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.01$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : (CuO \cdot 0.75O_2) = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.04$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : (CuO \cdot 0.75O_2) = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.1$	$TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 : (CuO \cdot 0.75O_2) = 1 : 0.05 : 0.08 : 0.2$
反応温度(℃)	NOx 除去率(%)				
250	54	65	71	70	66
300	60	71	82	79	74
350	67	78	90	88	79

(5)

第 1 図

